

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-123274

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

---

(51)Int.Cl.

C23C 22/18

C23C 22/68

---

(21)Application number : 11-302499

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 25.10.1999

(72)Inventor : MATSUSHIMA HIDEAKI

MOMOTAKE MASAHIRO

KASAHARA NOBUYOSHI

SUZUKI MITSUO

DOBASHI MAKOTO

---

(54) HIGH CORROSION RESISTANCE SURFACE TREATED MAGNESIUM ALLOY PRODUCT AND PRODUCING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a high corrosion resistance surface treated magnesium alloy product using a nonchromate treating solution capable of attaining corrosion resistance equal to or above that by chemical conversion treatment using a chromate bath without being incorporated with hexavalent chromium and heavy metals and to provide such a high corrosion resistance surface treated magnesium alloy product.

SOLUTION: As to this method for producing a high corrosion resistance surface treated magnesium alloy product, the surface of an aluminum-containing magnesium alloy is subjected to chemical conversion treatment for 0.3 to 10 min with a treating solution in which the concentration of the water soluble salt of permanganic acid or manganic acid is  $\geq 2$  g/L expressed in terms of the content of  $\text{KMnO}_4$  and also less than the solubility thereof, the concentration of the water soluble salt of phosphoric acid is 0.05 to 100 g/L expressed in terms of the content of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , the concentration of acetic acid is 0.05 to 100 ml/L, the concentration of sodium acetate is 0.05 to 50 g/L, pH is  $\leq 7$ , and solution temperature is 288 to 368K, and the high corrosion resistance surface treated magnesium alloy product is obtained by the producing method.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

{Date of final disposal for application}

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-123274

(P2001-123274A)

(43) 公開日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 3 C 22/18		C 2 3 C 22/18	4 K 0 2 6
22/68		22/68	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-302499	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(22) 出願日	平成11年10月25日(1999.10.25)	(72) 発明者	松嶋 英明 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業 株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	百武 正浩 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業 株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐食性表面処理マグネシウム合金製品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 6価クロムや重金属を含有することなしで、クロメート浴を用いた化成処理と同等以上の耐食性を達成することのできるノンクロメート処理液を用いることによる高耐食性表面処理マグネシウム合金製品の製造方法、並びにそのような高耐食性表面処理マグネシウム合金製品を提供すること。

【解決手段】 アルミニウム含有マグネシウム合金の表面を、過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩の濃度がK MnO<sub>4</sub> 量に換算して2 g/l以上、溶解度以下、リン酸の水溶性塩の濃度がNa<sub>3</sub> PO<sub>4</sub> 量に換算して0.05~100 g/l、酢酸の濃度が0.05~100 ml/l、酢酸ナトリウムの濃度が0.05~50 g/l、pHが7以下、液温が288~368 Kである処理液で0.3~10分間化成処理する、高耐食性表面処理マグネシウム合金製品の製造方法、及びその製造方法によって得られる高耐食性表面処理マグネシウム合金製品。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム含有マグネシウム合金の表面を、

過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩の濃度が $\text{KMnO}_4$  量に換算して $2\text{ g/l}$ 以上、溶解度以下であり、リン酸の水溶性塩の濃度が $\text{Na}_3\text{PO}_4$  量に換算して

$0.05\sim 100\text{ g/l}$ であり、

酢酸の濃度が $0.05\sim 100\text{ ml/l}$ であり、

酢酸ナトリウムの濃度が $0.05\sim 50\text{ g/l}$ であり、 $\text{pH}$ が7以下であり、

液温が $288\sim 368\text{ K}$ である処理液で $0.3\sim 10$ 分間化成処理することを特徴とする高耐食性表面処理マグネシウム合金製品の製造方法。

【請求項2】アルミニウム含有マグネシウム合金の表面を、

過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩の濃度が $\text{KMnO}_4$  量に換算して $3\sim 60\text{ g/l}$ であり、

リン酸の水溶性塩の濃度が $\text{Na}_3\text{PO}_4$  量に換算して $0.05\sim 30\text{ g/l}$ であり、

酢酸の濃度が $0.1\sim 50\text{ ml/l}$ であり、

酢酸ナトリウムの濃度が $0.1\sim 50\text{ g/l}$ であり、 $\text{pH}$ が $2.3\sim 6$ であり、

液温が $293\sim 353\text{ K}$ である処理液で $0.4\sim 7$ 分間化成処理することを特徴とする請求項1記載の高耐食性表面処理マグネシウム合金製品の製造方法。

【請求項3】アルミニウム含有マグネシウム合金の表面を、

過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩の濃度が $\text{KMnO}_4$  量に換算して $5\sim 55\text{ g/l}$ であり、

リン酸の水溶性塩の濃度が $\text{Na}_3\text{PO}_4$  量に換算して $0.1\sim 10\text{ g/l}$ であり、

酢酸の濃度が $1\sim 20\text{ ml/l}$ であり、

酢酸ナトリウムの濃度が $1\sim 20\text{ g/l}$ であり、 $\text{pH}$ が $3\sim 5$ であり、

液温が $303\sim 333\text{ K}$ である処理液で $0.5\sim 3$ 分間化成処理することを特徴とする請求項2記載の高耐食性表面処理マグネシウム合金製品の製造方法。

【請求項4】請求項1～3の何れかに記載の製造方法によって得られ、 $\text{Mn}$ 付着量が $100\sim 600\text{ mg/m}^2$ であり、 $\text{P}$ 付着量が $200\text{ mg/m}^2$ 以下であり、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  付着量が $0.01\sim 1000\text{ mg/m}^2$ であることを特徴とする高耐食性表面処理マグネシウム合金製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアルミニウム含有マグネシウム合金の表面を化成処理することにより得られる高耐食性表面処理マグネシウム合金製品及びその製造方法に関し、より詳しくは、有害な6価クロムを含有しない処理液で化成処理することにより製造されるが、6

価クロムを含有する処理液で化成処理したクロメート処理品と同等又はそれ以上の耐食性を有し且つリサイクル性の高い高耐食性表面処理マグネシウム合金及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】マグネシウム合金用の、特にアルミニウム含有マグネシウム合金用の化成処理浴として、JIS

H 8651規格の3種や、特開平8-225954

号公報等に記載のクロメート浴が知られており、またJ

10 IS H 8651規格の11種や、特開平8-350

73号公報、Jan Ivar Skar, et al., SAE Technical P

aper Series, 970324, pp7-11, 1997、David Hawke, e

t al., Metal Finishing93, 10, pp34-38, 1995等に記

載の、過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩を含有す

る化成処理浴が知られており、更に、特開昭57-41

376号公報、特開平11-36082号公報等に記載

の、過マンガン酸の水溶性塩と、チタン塩及び/又はジ

ルコニウム塩を含有する化成処理浴が知られている。

## 【0003】

20 【発明が解決しようとする課題】クロメート浴を用いて

化成処理することにより高耐食性表面処理マグネシウム

合金製品を得ることができるが、クロメート浴に含まれ

ている6価クロムは有害物質である。重金属塩を含有す

る化成処理浴を用いてマグネシウム合金を化成処理した

場合には、その耐食性の程度は不十分であり、しかもリ

サイクル時にそれらの重金属が不純物となる場合、合金

組成の調整が困難になる。

【0004】なお、マグネシウム合金にはマンガンを含

有するものがあり、例えば、電子機器分野で使用されて

30 いるAZ系合金、自動車部品分野で使用されているAM

系合金等のアルミニウム含有マグネシウム合金中にマン

ガンが $0.1\sim 0.5$ 重量%程度含まれている。従っ

て、過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩を含有する

化成処理浴を用いてマグネシウム合金を化成処理した場

合にはリサイクル性の高い耐食性表面処理マグネシウム

合金を得ることができるが、その耐食性の程度は必ずし

も満足できるものではなく、更なる改善が求められてい

る。

【0005】本発明は、有害物質である6価クロムやリ

40 サイクル時に不純物となる重金属を含有することなし

で、しかもクロメート浴を用いた化成処理と同等かそれ

以上の耐食性を達成することのできるノンクロメート処

理液を用いることによる高耐食性表面処理マグネシウム

合金製品の製造方法、並びにそのような処理液を用いて

得られる高耐食性表面処理マグネシウム合金製品を提供

することを課題としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題

を達成するために鋭意検討した結果、過マンガン酸又は

50 マンガン酸の水溶性塩及びリン酸の水溶性塩を含有する

処理液に更にpH調整剤として酢酸及び酢酸ナトリウムを添加し、処理液のpHを7以下に維持することにより、アルミニウム含有マグネシウム合金の表面を比較的低い処理温度、比較的短い処理時間で化成処理しても、高耐食性表面処理マグネシウム合金製品が得られ、しかもそのような処理液の寿命が長い(単位容量の処理液当たりの処理可能なアルミニウム含有マグネシウム合金表面の面積が大きい)ことを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明の高耐食性表面処理マグネシウム合金製品の製造方法は、アルミニウム含有マグネシウム合金の表面を、過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩の濃度がKMnO<sub>4</sub> 量に換算して2g/l以上、溶解度以下、好ましくは3~60g/l、より好ましくは5~55g/lであり、リン酸の水溶性塩の濃度がNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 量に換算して0.05~100g/l、好ましくは0.05~30g/l、より好ましくは0.1~10g/lであり、酢酸の濃度が0.05~100ml/l、好ましくは0.1~50ml/l、より好ましくは1~20ml/lであり、酢酸ナトリウムの濃度が0.05~50g/l、好ましくは0.1~50g/l、より好ましくは1~20g/lであり、pHが7以下、好ましくは2.3~6、より好ましくは3~5であり、液温が288~368K、好ましくは293~353K、より好ましくは303~333Kである処理液で0.3~10分間、好ましくは0.4~7分間、より好ましくは0.5~3分間化成処理することを特徴とする。

【0008】また、本発明の高耐食性表面処理マグネシウム合金製品は、上記の製造方法によって得られ、Mn付着量が100~600mg/m<sup>2</sup>であり、P付着量が200mg/m<sup>2</sup>以下であり、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>付着量が0.01~1000mg/m<sup>2</sup>であることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法において化成処理するアルミニウム含有マグネシウム合金としては、種々の技術分野で実用されている全てのアルミニウム含有マグネシウム合金、例えばAZ系、AM系、AM(Ca含有)系、AS系マグネシウム合金が包含され、従ってそのアルミニウム含有量は一般的には2~12重量%程度である。また、本発明で化成処理するアルミニウム含有マグネシウム合金製品の形態としては、金型鑄造品、砂型鑄造品、ダイカスト、展伸材等を例示することができる。

【0010】アルミニウム含有マグネシウム合金の表面を化成処理する前に、該アルミニウム含有マグネシウム合金の表面を溶媒脱脂し、前処理し、また化成処理した後に乾燥することが好ましい。溶媒脱脂は、例えばアセトン中で15分間の超音波洗浄を行うことにより実施できる。

【0011】また、前処理は、例えばピロリン酸カリウ

ム濃度35g/lの60℃の水溶液中に1分間浸漬し、その後水洗及び純水洗浄を行い、次に、苛性ソーダ濃度50g/lの60℃の水溶液中に3分間浸漬し、その後水洗及び純水洗浄を行うことにより実施できる。上記の溶媒脱脂条件及び前処理条件は溶媒脱脂及び前処理の一例に過ぎず、他のいかなる溶媒脱脂条件及び前処理条件も採用することができる。

【0012】本発明の製造方法で用いる化成処理液は過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩を含有し、好適には、カリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩や、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩を含有することができ、その他にアンモニウム塩を含有することもできる。化成処理液中の過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩の濃度は、KMnO<sub>4</sub> 量に換算して2g/l以上、溶解度以下、好ましくは3~60g/l、より好ましくは5~55g/l、一層好ましくは15~45g/lである。化成処理液中の過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩の濃度がKMnO<sub>4</sub> 量に換算して2g/l未満の場合には、化成処理後のマグネシウム合金表面の耐食性が不十分となる傾向がある。また、過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩は化成処理液中に溶解度まで存在することができるが、化成処理液中の過マンガン酸又はマンガン酸の水溶性塩の濃度がある程度以上に高くなってもそれに見合った耐食性の向上は見られないので、KMnO<sub>4</sub> 量に換算して、好ましくは60g/l以下、より好ましくは55g/l以下、一層好ましくは45g/l以下にする。

【0013】本発明の製造方法で用いる化成処理液はリン酸の水溶性塩を含有し、好適にはNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等を含有することができる。化成処理液中のリン酸の水溶性塩の濃度は、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 量に換算して0.05~100g/l、好ましくは0.05~30g/l、より好ましくは0.1~10g/lである。化成処理液中のリン酸の水溶性塩が、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 量に換算して0.05g/l未満の場合には、化成処理後のマグネシウム合金表面の耐食性が不十分となる傾向がある。また、化成処理液中のリン酸の水溶性塩の濃度がある程度以上に高くなってもそれに見合った耐食性の向上は見られないので、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 量に換算して一般的には100g/l以下、好ましくは30g/l以下、より好ましくは10g/l以下にする。

【0014】本発明の製造方法で用いる化成処理液はpH調整剤として酢酸及び酢酸ナトリウムを含有する。化成処理液中の酢酸の濃度は0.05~100ml/l、好ましくは0.1~50ml/l、より好ましくは1~20ml/lであり、酢酸ナトリウムの濃度は0.05~50g/l、好ましくは0.1~50g/l、より好ましくは1~20g/lである。化成処理液中の酢酸の

濃度が0.05ml/l未満及び/又は酢酸ナトリウムの濃度が0.05g/l未満の場合には、化成処理後のマグネシウム合金表面の耐食性が不十分となる傾向がある。また、化成処理液中の酢酸及び酢酸ナトリウムの濃度がある程度以上に高くなってもそれに見合った耐食性の向上は見られないので、酢酸の濃度については100ml/l以下、好ましくは50ml/l以下、より好ましくは20ml/l以下にし、酢酸ナトリウムの濃度については50g/l以下、好ましくは50g/l以下、より好ましくは20g/l以下にする。

【0015】本発明の製造方法で用いる化成処理液のpHについては7以下に維持する。化成処理液のpHが7よりも高い場合には、化成処理反応が極めて遅くなり、必要な処理時間が極めて長くなって実用的でなくなる。一方、化成処理液のpHが低くなり過ぎるとスマットが生成し易くなる傾向があり、また、pH調整剤として酢酸及び酢酸ナトリウムのみを用いると、達成できる最低pH値は2.3程度であるので、化成処理液のpHは好ましくは2.3～6、より好ましくは3～5である。なお、化成処理液のpHを2.3以下に低下させる場合には、補助成分として鉍酸等を添加することができる。

【0016】本発明の製造方法で用いる化成処理液の温度については288～368Kに維持する。化成処理液の温度が288K未満の場合には、化成処理反応が遅くなり、必要な処理時間が長くなって実用的でなくなる。一方、化成処理液の温度が368Kよりも高くなっても、化成処理後のマグネシウム合金表面の耐食性の向上が認められず、むしろ悪くなる傾向さえ認められ、従って、生産コストの点で不利となる。本発明の製造方法においては化成処理液の温度は好ましくは293～353K、より好ましくは303～333Kである。

【0017】本発明の製造方法においては化成処理時間は0.3～10分間である。化成処理時間が0.3分間未満の場合には、化成処理後のマグネシウム合金表面の耐食性が不十分となる傾向があり、また、化成処理時間が10分間を超えても、それに見合った耐食性の向上は見られないので、生産コストが上昇することになる。本発明の製造方法においては化成処理時間は好ましくは0.4～7分間、より好ましくは0.5～3分間である。

【0018】上記の条件下で化成処理した後、水洗及び純水洗浄を行い、次いで乾燥する。乾燥については一般的には10～80℃で10～120分間実施する。本発明で用いる化成処理液は上記の条件下で化成処理に用いる場合に寿命が極めて長く、即ち、単位容量の処理液当たりの処理可能なアルミニウム含有マグネシウム合金表面の面積が極めて大きい。

【0019】本発明の製造方法で得られる表面処理マグネシウム合金製品の表面上のMn付着量は100～600mg/m<sup>2</sup>であり、P付着量は200mg/m<sup>2</sup>以下

であり、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>付着量は0.01～1000mg/m<sup>2</sup>であり、その結果として合金製品の耐食性が改善されると考えられる。

【0020】また本発明の製造方法で得られる表面処理マグネシウム合金製品の表面は塗装時の塗装密着性も良くなり、クロメート処理品と同等の塗装密着性を有する。なお、付着Mnは二酸化マンガンとして付着している可能性が高いので、皮膜抵抗が低いと予想され、電子機器等に要求される電磁遮蔽性に関しても効果があると思われる。

【0021】

【実施例】以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。

実施例1～9

マグネシウム合金(AZ91)製の多数の試験片について室温のアセトン中で15分間超音波洗浄を実施し、室温で5分間乾燥した。次にピロリン酸カリウム水溶液(35g/l、60℃)中に1分間浸漬し、その後室温での水道水洗浄を30秒間及び室温での純水洗浄を30秒間実施した。次に苛性ソーダ水溶液(50g/l、60℃)中に3分間浸漬し、その後室温での水道水洗浄を30秒間及び室温での純水洗浄を30秒間実施した。

【0022】上記のように処理した各々の試験片を、次に、KMnO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>COOH及びCH<sub>3</sub>COONaをそれぞれ第1表に示す濃度で含有し、第1表に示すpH値及び処理温度を有する化成処理液中に第1表に示す処理時間浸漬し、その後室温での水道水洗浄を30秒間及び室温での純水洗浄を30秒間実施した。最後に室温で2時間乾燥を実施した。

【0023】上記のように化成処理し、乾燥した各々の試験片についてJIS Z 2371に従って耐食試験を実施し、24時間後の状態をレイティングナンバ法により評価した。その結果は第1表に示す通りであった。

【0024】また、上記のように化成処理し、乾燥した各々の試験片の表面に、浸漬塗装法によりアクリル系統き付け塗料を塗布し、10分間静置した後、150℃で20分間加熱乾燥を実施した。その後、JIS K 5400の8.5.2に準拠した基盤目テープ法(1mm間隔)によって塗装密着試験を実施した。その結果は第1表に示す通りであった。

【0025】比較例1

マグネシウム合金(AZ91)製の試験片について上記の実施例と同様に溶剤脱脂し、前処理し、水洗した後、JIS H 8651規格の3種に従って、即ち第1表に示す処理条件下で化成処理し、その後湯洗い、上記の実施例と同様に水洗し、乾燥した。この比較例1で得られた試験片についても上記の実施例と同様に耐食試験及び塗装密着試験を実施した。それらの結果は第1表に示す通りであった。

【0026】比較例2

マグネシウム合金(AZ91)製の試験片について上記の実施例と同様に溶剤脱脂し、前処理し、水洗した後、特開平8-225954号公報に記載の方法に従って、即ち第1表に示す処理条件下で化成処理し、その後上記の実施例と同様に水洗し、乾燥した。この比較例2で得られた試験片についても上記の実施例と同様に耐食試験及び塗装密着試験を実施した。それらの結果は第1表に示す通りであった。

#### 【0027】比較例3

マグネシウム合金(AZ91)製の試験片について上記の実施例と同様に溶剤脱脂し、前処理し、水洗した後、特開平8-35073号公報に記載の方法に従って、即ち第1表に示す処理条件下で化成処理し、その後上記の実施例と同様に水洗し、乾燥した。この比較例3で得られた試験片についても上記の実施例と同様に耐食試験及び塗装密着試験を実施した。それらの結果は第1表に示す通りであった。

#### 【0028】比較例4

マグネシウム合金(AZ91)製の試験片について上記の実施例と同様に溶剤脱脂し、前処理し、水洗した後、Jan Ivar Skar, et al., SAE Technical Paper Series, 970324, pp7-11, 1997 に記載の方法に従って、即ち第1表に示す処理条件下で化成処理し、その後上記の実施例と同様に水洗し、乾燥した。この比較例4で得られた試験片についても上記の実施例と同様に耐食試験及び塗装密着試験を実施した。それらの結果は第1表に示す通りであった。

#### 【0029】比較例5～6

マグネシウム合金(AZ91)製の試験片について上記の実施例と同様に溶剤脱脂し、前処理し、水洗した後、David Hawke, et al., Metal Finishing 93, 10, pp34-38, 1995に記載の方法に従って、即ち第1表に示す処理条件下で化成処理し、その後上記の実施例と同様に水洗し、乾燥した。これらの比較例5～6で得られた試験片についても上記の実施例と同様に耐食試験及び塗装密着試験を実施した。それらの結果は第1表に示す通りであった。

#### 【0030】実施例10

マグネシウム合金(AZ91)製の多数の試験片について室温のアセトン中で15分間超音波洗浄を実施し、室温で5分間乾燥した。次にピロリン酸カリウム水溶液(35g/l、60℃)中に1分間浸漬し、その後室温での水道水洗浄を30秒間及び室温での純水洗浄を30秒間実施した。次に苛性ソーダ水溶液(50g/l、6

0℃)中に3分間浸漬し、その後室温での水道水洗浄を30秒間及び室温での純水洗浄を30秒間実施した。

【0031】上記のように処理した各々の試験片を、次に、上記の実施例1で用いた化成処理液中に順次1分間浸漬し、その後室温での水道水洗浄を30秒間及び室温での純水洗浄を30秒間実施した。最後に室温で2時間乾燥を実施した。化成処理試験片の合計表面積がそれぞれ0、25、50、75、100、125、150、175及び200dm<sup>2</sup>/lとなった時の試験片について上記の実施例と同様に耐食試験を実施した。それらの結果は第2表に示す通りであった。

【0032】また、上記のように化成処理し、乾燥した各々の試験片の表面に付着しているMn、P及びCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>の付着量を次のような方法で求めた。即ち、各々の試験片を3質量%硫酸水溶液200ml中に室温で3分間浸漬させ、その水溶液中に溶出したMn量及びP量を分析し、Mn及びPの付着量を算出した。それらの結果は第2表に示す通りであった。

【0033】また、各々の試験片を混合アルカリ水溶液(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.7mM+NaHCO<sub>3</sub> 0.3mM)中に30℃で1時間浸漬させ、その水溶液中に溶出しCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>の量を分析し、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>の付着量を算出した。それらの結果は第2表に示す通りであった。

#### 【0034】比較例7

マグネシウム合金(AZ91)製の多数の試験片について室温のアセトン中で15分間超音波洗浄を実施し、室温で5分間乾燥した。次にピロリン酸カリウム水溶液(35g/l、60℃)中に1分間浸漬し、その後室温での水道水洗浄を30秒間及び室温での純水洗浄を30秒間実施した。次に苛性ソーダ水溶液(50g/l、60℃)中に3分間浸漬し、その後室温での水道水洗浄を30秒間及び室温での純水洗浄を30秒間実施した。

【0035】上記のように処理した各々の試験片を、次に、上記の比較例2で用いた化成処理液中に順次1分間浸漬し、その後室温での水道水洗浄を30秒間及び室温での純水洗浄を30秒間実施した。最後に室温で2時間乾燥を実施した。化成処理試験片の合計表面積がそれぞれ0、25、50、75、100、125、150、175及び200dm<sup>2</sup>/lとなった時の試験片について上記の実施例と同様に耐食試験を実施した。それらの結果は第2表に示す通りであった。

#### 【0036】

【表1】

第 1 表

		処 理 条 件							評 価 項 目	
		KMnO <sub>4</sub> g/l	Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> g/l	CH <sub>3</sub> COOH ml/l	CH <sub>3</sub> COONa g/l	pH —	処理温度 ℃	処理時間 分	腐食度 R.N.	密 性
実 施 例	1	31.6	0.5	10	4.1	4	45	1	9.8	100/100
	2	31.6	0.5	10	4.1	4	45	0.5	9.8	100/100
	3	31.6	0.5	10	4.1	4	45	10	9.1	100/100
	4	31.6	0.5	10	4.1	4	30	1	9.5	100/100
	5	31.6	0.5	10	4.1	4	95	1	9.1	100/100
	6	5.0	0.5	10	4.1	4	45	1	9.8	100/100
	7	55.0	0.5	10	4.1	4	45	1	9.8	100/100
	8	31.6	0.5	100	0.1	2.3	45	1	9.8	100/100
	9	31.6	0.1	0.1	8.0	7	60	10	9.0	100/100
比 較 例	1	46%HF 250ml/l、30℃、3分→水洗→ Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 125g/l、CaF <sub>2</sub> 2.5g/l、95℃、45分→湯洗							9.5	100/100
	2	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 60g/l、HNO <sub>3</sub> 45g/l、Zn粉 0.5g/l、45℃、3分							9.8	100/100
	3	KMnO <sub>4</sub> 30g/l、HNO <sub>3</sub> 3ml/l、45℃、1分							8.5	95/100
	4	KMnO <sub>4</sub> 30g/l、NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 100g/l、45℃、1分							8.6	97/100
	5	KMnO <sub>4</sub> 20g/l、NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 100g/l、H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> でpH3.5に調整、40℃、1分							8.7	99/100
	6	KMnO <sub>4</sub> 20g/l、NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 100g/l、H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> でpH3.5に調整、45℃、1分							8.7	99/100

【0037】

\* \* 【表2】

第 2 表

		化成処理試験片の合計表面積 (dm <sup>2</sup> / l)								
		0	25	50	75	100	125	150	175	200
実 施 例 10	R. N.	9.8	9.8	9.7	9.7	9.6	9.5	9.4	9.3	9.2
	Mn 付着量、mg/m <sup>2</sup>	212	184	254	211	241	272	262	228	233
	P 付着量、mg/m <sup>2</sup>	16	7	6	<6	7	<6	<6	<6	<6
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> 付着量、mg/m <sup>2</sup>	3.6	3.0	4.0	3.8	3.9	4.3	4.1	3.7	4.0
比較例 7		R. N.	9.8	9.3	9.2	9.0	8.8	8.6	8.5	8.5

【0038】

【発明の効果】本発明の製造方法においては、有害物質である6価クロムやリサイクル時に不純物となる重金属を含有せず且つ処理液の寿命が長いノンクロメート処理液を用いているが、クロメート浴を用いた化成処理と同等かそれ以上の耐食性を達成することができ、且つリサ※

※イクル性の高い高耐食性表面処理マグネシウム合金製品を提供することができる。また、本発明の製造方法で得られる高耐食性表面処理マグネシウム合金製品は塗装時の塗装密着性も良くなり、クロメート処理品と同等の塗装密着性の実現が可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 笠原 暢順  
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業  
株式会社総合研究所内  
(72)発明者 鈴木 光夫  
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業  
株式会社総合研究所内

(72)発明者 土橋 誠  
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業  
株式会社総合研究所内  
Fターム(参考) 4K026 AA01 BA01 BA03 BB08 BB10  
CA13 CA18 CA23 CA35 CA37  
CA38 DA13 DA15



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The concentration of the water-soluble salt of a permanganic acid or manganic acid is the front face of an aluminum content Magnesium alloy  $\text{KMnO}_4$ . It converts into an amount of 2 or more g/l. It is below solubility and the concentration of the water-soluble salt of a phosphoric acid is  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . It converts into an amount and is 0.05 - 100 g/l. The concentration of an acetic acid is 0.05 - 100 ml/l, and the concentration of sodium acetate is 0.05 - 50 g/l. The manufacture method of the high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product characterized by carrying out a chemical conversion for 0.3 - 10 minutes with the processing liquid whose solution temperature pH is seven or less and is 288-368K.

[Claim 2] The concentration of the water-soluble salt of a permanganic acid or manganic acid is the front face of an aluminum content Magnesium alloy  $\text{KMnO}_4$ . It converts into an amount and is 3 - 60 g/l. The concentration of the water-soluble salt of a phosphoric acid is  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . It converts into an amount and is 0.05-30g/l. The concentration of an acetic acid is 0.1 - 50 ml/l, and the concentration of sodium acetate is 0.1 - 50 g/l. The manufacture method of the high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product according to claim 1 characterized by carrying out a chemical conversion for 0.4 - 7 minutes with the processing liquid whose solution temperature pH is 2.3-6 and is 293-353K.

[Claim 3] The concentration of the water-soluble salt of a permanganic acid or manganic acid is the front face of an aluminum content Magnesium alloy  $\text{KMnO}_4$ . It converts into an amount and is 5 - 55 g/l. The concentration of the water-soluble salt of a phosphoric acid is  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . It converts into an amount and is 0.1-10g/l. The manufacture method of the high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product according to claim 2 characterized by carrying out a chemical conversion for 0.5 - 3 minutes with the processing liquid whose solution temperature the concentration of an acetic acid is [ml / 1-20 //l. ], the concentration of sodium acetate is 1 - 20 g/l, pH is 3-5, and is 303-333K.

[Claim 4] it obtains by the manufacture method given in any of claims 1-3 they are -- having -- Mn coating weight -- 100 - 600 mg/m<sup>2</sup> it is -- P coating weight -- 200 mg/m<sup>2</sup> the following -- it is --  $\text{CH}_3\text{COO}$ - coating weight -- 0.01 - 1000 mg/m<sup>2</sup> it is -- high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product characterized by things

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Although this invention is manufactured by carrying out a chemical conversion with the processing liquid which does not contain detrimental hexavalent chromium in more detail about the high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product obtained by carrying out the chemical conversion of the front face of an aluminum content Magnesium alloy, and its manufacture method, it is related with equivalent to the chromate treatment article which carried out the chemical conversion with the processing liquid containing hexavalent chromium or a high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy with recycling nature high [ having the corrosion resistance beyond it ], and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] As the chemical-conversion bath especially for aluminum content Magnesium alloys for Magnesium alloys JIS H The chromate bath given in three sorts, JP,8-225954,A, etc. of 8651 specification is known. Moreover, JIS H 11 sorts and JP,8-35073,A of 8651 specification, Jan Ivar Skar, et al., SAE Technical Paper Series, 970324, pp 7-11, and 1997, In David Hawke, et al., Metal Finishing93, 10, pp 34-38, and 1995 grades, a publication, The chemical-conversion bath containing the water-soluble salt of a permanganic acid or manganic acid is known. further The water-soluble salt of a permanganic acid given in JP,57-41376,A, JP,11-36082,A, etc., The chemical-conversion bath containing a titanium salt and/or a zirconium salt is known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although a high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product can be obtained by carrying out a chemical conversion using a chromate bath, the hexavalent chromium contained in the chromate bath is a toxic substance. When the chemical conversion of the Magnesium alloy is carried out using the chemical-conversion bath containing a heavy-metal salt, the corrosion resistance extent is insufficient, and when those heavy metal moreover serves as an impurity at the time of recycling, adjustment of alloy composition becomes difficult.

[0004] In addition, manganese is contained about 0.1 to 0.5% of the weight in aluminum content Magnesium alloys, such as AZ system alloy which there is a thing containing manganese in a Magnesium alloy, for example, is used in the electronic equipment field, and AM system alloy currently used in the autoparts field. Therefore, although the corrosion-resistant high surface treatment Magnesium alloy of recycling nature can be obtained when the chemical conversion of the Magnesium alloy is carried out using the chemical-conversion bath containing the water-soluble salt of a permanganic acid or manganic acid, the corrosion resistance extent cannot necessarily be satisfied and the further improvement is called for.

[0005] Moreover, this invention is equivalent to the chemical conversion using the chromate bath, or makes it the technical problem to offer the high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product obtained using the manufacture method of the high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product by using the non chromate treatment liquid which can attain the corrosion resistance beyond it, and such processing liquid without containing the heavy metal which serves as an impurity at the time of the hexavalent chromium which is a toxic substance, or recycling.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention person etc. may attain the above-mentioned technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, an acetic acid and sodium acetate are further added as a pH regulator in the processing liquid containing the water-soluble salt of a permanganic acid or manganic acid, and the water-soluble salt of a phosphoric acid. Even if it carries out the chemical conversion of the front face of an aluminum content Magnesium alloy by comparatively low processing temperature and the comparatively short processing time by maintaining pH of processing liquid or less to seven The high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product was obtained, and moreover, the life of such processing liquid found out the long (the area of the aluminum

content: Magnesium alloy front face which can process per processing liquid of unit capacity is large) thing, and completed this invention.

[0007] Namely, the manufacture method of the high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product of this invention The concentration of the water-soluble salt of a permanganic acid or manganic acid is the front face of an aluminum content Magnesium alloy  $\text{KMnO}_4$  It converts into an amount. 2 or more g/l, It is 5 - 55 g/l more preferably three to 60 g/l below solubility. The concentration of the water-soluble salt of a phosphoric acid is  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . It converts into an amount. 0.05 - 100 g/l, It is 0.1 - 10 g/l more preferably 0.05 to 30 g/l. The concentration of an acetic acid preferably 0.05 to 100 ml/l 0.1 - 50 ml/l, It is 1 - 20 ml/l more preferably. the concentration of sodium acetate 0.05 - 50 g/l, It is 1 - 20 g/l more preferably 0.1 to 50 g/l. It is 3-5 more preferably. pH -- seven or less -- desirable -- 2.3-6 -- Solution temperature is preferably characterized by 288-368K, and carrying out a chemical conversion for 0.5 - 3 minutes more preferably for 0.4 - 7 minutes for 0.3 - 10 minutes with 293-353K, and the processing liquid that is 303-333K more preferably.

[0008] moreover, the high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product of this invention is obtained by the above-mentioned manufacture method -- having -- Mn coating weight -- 100 - 600 mg/m<sup>2</sup> it is -- P coating weight -- 200 mg/m<sup>2</sup> the following -- it is --  $\text{CH}_3\text{COO}$ - coating weight -- 0.01 - 1000 mg/m<sup>2</sup> it is -- it is characterized by things

[0009]

[Embodiments of the Invention] All the aluminum content Magnesium alloys currently used by various technical fields as an aluminum content Magnesium alloy which carries out a chemical conversion in the manufacture method of this invention, for example, AZ system, AM system, AM (calcium content) system, and AS system Magnesium alloy are included, therefore, generally the aluminum content is about 2 - 12 % of the weight. Moreover, as a form of the aluminum content Magnesium alloy product which carries out a chemical conversion by this invention, a metal-mold-casting article, a sand-cast article, die casting, \*\*\*\* material, etc. can be illustrated.

[0010] It is desirable to dry, after carrying out solvent degreasing, and pretreating the front face of this aluminum content Magnesium alloy and carrying out a chemical conversion, before carrying out the chemical conversion of the front face of an aluminum content Magnesium alloy. Solvent degreasing can be carried out by performing ultrasonic cleaning for 15 minutes for example, in an acetone.

[0011] Moreover, pretreatment is immersed for 1 minute into the 60-degree C solution of for example, potassium-pyrophosphate concentration 35 g/l, and performs rinsing and pure water washing after that, next is immersed for 3 minutes into the 60-degree C solution of caustic-alkali-of-sodium concentration 50 g/l, and can be carried out by performing rinsing and pure water washing after that. It cannot pass over the above-mentioned solvent degreasing conditions and pretreatment conditions to an example of solvent degreasing and pretreatment, but they can also adopt other any solvent degreasing conditions and pretreatment conditions.

[0012] The chemical-conversion liquid used by the manufacture method of this invention can contain the water-soluble salt of a permanganic acid or manganic acid, and can contain alkali-metal salts, such as potassium salt, sodium salt, and lithium salt, and alkaline-earth-metal salts, such as magnesium salt, suitably, in addition can also contain an ammonium salt. The concentration of the water-soluble salt of the permanganic acid in chemical-conversion liquid or manganic acid is  $\text{KMnO}_4$ . It converts into an amount and is 15 - 45 g/l much more preferably five to 55 g/l more preferably three to 60 g/l 2 or more g/l and below solubility. The concentration of the water-soluble salt of the permanganic acid in chemical-conversion liquid or manganic acid is  $\text{KMnO}_4$ . There is an inclination which converts into an amount and becomes inadequate [ the corrosion resistance on the front face of a Magnesium alloy after a chemical conversion ] in the case of less than 2 g/l. Moreover, since it does not see, the corrosion resistance improvement which balanced it even if the concentration of the water-soluble salt of the permanganic acid in chemical-conversion liquid or manganic acid became above high to some extent, although the water-soluble salt of a permanganic acid or manganic acid could exist to solubility in chemical-conversion liquid is  $\text{KMnO}_4$ . It converts into an amount and 60 or less g/l is more preferably made into 45 or less g/l much more preferably 55 or less g/l.

[0013] the chemical-conversion liquid used by the manufacture method of this invention -- the water-soluble salt of a phosphoric acid -- containing -- suitable --  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , and  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  etc. -- it can contain The concentration of the water-soluble salt of the phosphoric acid in chemical-conversion liquid is  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . It converts into an amount and is 0.1 - 10 g/l more preferably 0.05 to 30 g/l 0.05 to 100 g/l. The water-soluble salt of the phosphoric acid in chemical-conversion liquid is  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . There is an inclination which converts into an amount and becomes inadequate [ the corrosion resistance on the front face of a Magnesium alloy after a chemical conversion ] in the case of less than 0.05 g/l. Moreover, since it does not see, the corrosion resistance improvement which balanced it even if the concentration of the water-soluble salt of the phosphoric acid in chemical-conversion liquid became above high to some extent is  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . It converts into an amount and, generally 100 or less g/l is more preferably made into 10 or less g/l 30 or less g/l.

[0014] The chemical-conversion liquid used by the manufacture method of this invention contains an acetic acid and sodium acetate as a pH regulator. The concentration of the acetic acid in chemical-conversion liquid is 1 - 20 ml/l more preferably 0.1 to 50 ml/l 0.05 to 100 ml/l, and the concentration of sodium acetate is 1 - 20 g/l more preferably 0.1 to 50 g/l 0.05 to 50 g/l. There is an inclination for the concentration of the acetic acid in chemical-conversion liquid to become inadequate [ the corrosion resistance on the front face of a Magnesium alloy after a chemical conversion ] when the concentration of less than 0.05 ml/l and/or sodium acetate is less than 0.05 g/l. Moreover, since the corrosion resistance improvement corresponding to it is not found even if the acetic acid in chemical-conversion liquid and the concentration of sodium acetate become above high to some extent About the concentration of an acetic acid, 100 or less ml/l is more preferably made into 20 or less ml/l 50 or less ml/l, and 50 or less g/l is more preferably made into 20 or less g/l 50 or less g/l about the concentration of sodium acetate.

[0015] About pH of the chemical-conversion liquid used by the manufacture method of this invention, it maintains or less to seven. When pH of chemical-conversion liquid is higher than 7, a chemical-conversion reaction becomes less practical [ become / become very late and / the required processing time / very long and ]. since the minimum pH value which can be attained is about 2.3 when there is an inclination a smut becomes easy to generate on the other hand when pH of chemical-conversion liquid becomes low too much, and only an acetic acid and sodium acetate are used as a pH regulator -- pH of chemical-conversion liquid -- desirable -- 2.3-6 -- it is 3-5 more preferably In addition, when reducing pH of chemical-conversion liquid or less to 2.3, a mineral acid etc. can be added as an auxiliary component.

[0016] About the temperature of the chemical-conversion liquid used by the manufacture method of this invention, it maintains to 288-368K. When the temperature of chemical-conversion liquid is less than 288K, it becomes less practical [ become / a chemical-conversion reaction becomes slow and / the required processing time / long and ]. On the other hand, even if the temperature of chemical-conversion liquid becomes higher than 368K, the corrosion resistance improvement in the Magnesium alloy front face after a chemical conversion is not accepted, even the inclination which becomes bad rather is accepted, therefore it becomes disadvantageous in respect of a production cost. the manufacture method of this invention -- setting -- the temperature of chemical-conversion liquid -- desirable -- 293-353K -- it is 303-333K more preferably

[0017] In the manufacture method of this invention, chemical-conversion time is for 0.3 - 10 minutes. Since the corrosion resistance improvement corresponding to it is not found even if there is an inclination which becomes inadequate [ the corrosion resistance on the front face of a Magnesium alloy after a chemical conversion ] and chemical-conversion time exceeds for 10 minutes when chemical-conversion time is under for 0.3 minutes, a production cost will go up. In the manufacture method of this invention, chemical-conversion time is for 0.5 - 3 minutes more preferably for 0.4 - 7 minutes.

[0018] After carrying out a chemical conversion under the above-mentioned conditions, rinsing and pure water washing are performed and, subsequently it dries. Generally about dryness, it carries out for 10 - 120 minutes at 10-80 degrees C. The chemical-conversion liquid used by this invention has a very large area of the aluminum content Magnesium alloy front face [ a life is very long, namely, ] which it can process per processing liquid of unit capacity, when using for a chemical conversion under the above-mentioned conditions.

[0019] Mn coating weight on the front face of the surface treatment Magnesium alloy product obtained by the manufacture method of this invention -- 100 - 600 mg/m<sup>2</sup> it is -- P coating weight -- 200 mg/m<sup>2</sup> the following -- it is -- CH<sub>3</sub> COO- coating weight -- 0.01 - 1000 mg/m<sup>2</sup> it is -- it is thought that the corrosion resistance of an alloy product is improved as the result

[0020] Moreover, the paint adhesion at the time of paint also becomes good, and the front face of the surface treatment Magnesium alloy product obtained by the manufacture method of this invention has paint adhesion equivalent to a chromate treatment article. In addition, since possibility that Adhesion Mn has adhered as manganese dioxide is high, coat resistance is expected to be a low and it is thought that it is effective also about the electromagnetic-shielding nature required of electronic equipment etc.

[0021]

[Example] Below, based on an example and the example of comparison, this invention is explained concretely. Ultrasonic cleaning was carried out for 15 minutes in the acetone of a room temperature about many test pieces of an example 1 - the product made from 9 Magnesium alloys (AZ91), and it dried for 5 minutes at the room temperature. Next, it was immersed for 1 minute into potassium-pyrophosphate solution (35 g/l, 60 degrees C), and pure water washing for 30 seconds and at a room temperature was carried out for tap water washing at a room temperature for 30 seconds after that. Next, it was immersed for 3 minutes into caustic-alkali-of-sodium solution (50 g/l, 60 degrees C), and pure water washing for 30 seconds and at a room temperature was carried out for tap water washing at a room temperature for 30 seconds after that.

[0022] It contained by the concentration which shows below each test piece processed as mentioned above, and shows KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub> COOH, and CH<sub>3</sub> COONa in the 1st table, respectively, and it was shown in the 1st table in

the chemical-conversion liquid which has the pH value and processing temperature which are shown in the 1st table, and it carried out being processing-time immersed and pure water washing for 30 seconds and at a room temperature was carried out for tap water washing at a room temperature for 30 seconds after that. Finally dryness was carried out at the room temperature for 2 hours.

[0023] It is JIS about each dried test piece which carried out the chemical conversion as mentioned above. Z The corrosion test was carried out according to 2371 and the rating number estimated the state of 24 hours after. The result was as being shown in the 1st table.

[0024] Moreover, after having carried out the chemical conversion as mentioned above, applying the acrylic baking paint to the front face of each dry test piece by the dip coating method and putting on it gently for 10 minutes, stoving was carried out for 20 minutes at 150 degrees C. Then, JIS K The paint adherence test was carried out by the squares tape method (1mm interval) based on 8.5.2 of 5400. The result was as being shown in the 1st table.

[0025] JIS after carrying out solvent degreasing like the above-mentioned example, pretreating and rinsing about the test piece made from example of comparison 1 Magnesium alloy (AZ91) H According to three sorts of 8651 specification, under the processing conditions shown in the 1st table, the chemical conversion was carried out and hot water rinsing was carried out after that, and it rinsed like the above-mentioned example and dried. The corrosion test and the paint adherence test were carried out like [ test piece / which was obtained in this example 1 of comparison ] the above-mentioned example. Those results were as being shown in the 1st table.

[0026] After having carried out solvent degreasing like the above-mentioned example, pretreating and rinsing about the test piece made from example of comparison 2 Magnesium alloy (AZ91), according to the method given in JP,8-225954,A, under the processing conditions shown in the 1st table, the chemical conversion was carried out, and it rinsed like the example of the account of Gokami, and dried. The corrosion test and the paint adherence test were carried out like [ test piece / which was obtained in this example 2 of comparison ] the above-mentioned example. Those results were as being shown in the 1st table.

[0027] After having carried out solvent degreasing like the above-mentioned example, pretreating and rinsing about the test piece made from example of comparison 3 Magnesium alloy (AZ91), according to the method given in JP,8-35073,A, under the processing conditions shown in the 1st table, the chemical conversion was carried out, and it rinsed like the example of the account of Gokami, and dried. The corrosion test and the paint adherence test were carried out like [ test piece / which was obtained in this example 3 of comparison ] the above-mentioned example. Those results were as being shown in the 1st table.

[0028] Jan Ivar Skar, et al., SAE Technical PaperSeries, 970324, pp 7-11, and 1997 after carrying out solvent degreasing like the above-mentioned example, pretreating and rinsing about the test piece made from example of comparison 4 Magnesium alloy (AZ91) According to the method of a publication, under the processing conditions shown in the 1st table, the chemical conversion was carried out, and it rinsed like the example of the account of Gokami, and dried. The corrosion test and the paint adherence test were carried out like [ test piece / which was obtained in this example 4 of comparison ] the above-mentioned example. Those results were as being shown in the 1st table.

[0029] After having carried out solvent degreasing like the above-mentioned example, pretreating and rinsing about the test piece of the example 5 of comparison - the product made from 6 Magnesium alloys (AZ91), according to the method given in David Hawke, et al., Metal Finishing 93, 10, pp 34-38, and 1995, under the processing conditions shown in the 1st table, the chemical conversion was carried out, and it rinsed like the example of the account of Gokami, and dried. The corrosion test and the paint adherence test were carried out like [ test piece / which was obtained in these examples 5-6 of comparison ] the above-mentioned example. Those results were as being shown in the 1st table.

[0030] Ultrasonic cleaning was carried out for 15 minutes in the acetone of a room temperature about many test pieces made from example 10 Magnesium alloy (AZ91), and it dried for 5 minutes at the room temperature. Next, it was immersed for 1 minute into potassium-pyrophosphate solution (35 g/l, 60 degrees C), and pure water washing for 30 seconds and at a room temperature was carried out for tap water washing at a room temperature for 30 seconds after that. Next, it was immersed for 3 minutes into caustic-alkali-of-sodium solution (50 g/l, 60 degrees C), and pure water washing for 30 seconds and at a room temperature was carried out for tap water washing at a room temperature for 30 seconds after that.

[0031] It was immersed for 1 minute one by one into the chemical-conversion liquid which next used each test piece processed as mentioned above in the above-mentioned example 1, and pure water washing for 30 seconds and at a room temperature was carried out for tap water washing at a room temperature for 30 seconds after that. Finally dryness was carried out at the room temperature for 2 hours. The corrosion test was carried out like [ test piece / when the sum total surface area of a chemical-conversion test piece is set to 0, 25, 50, 75,100,125,150,175 and 200dm(s)2 / l, respectively ] the above-mentioned example. Those results were as being shown in the 2nd table.

[0032] Moreover, Mn, P, and CH<sub>3</sub>COO which carried out the chemical conversion as mentioned above, and have adhered to the front face of each dry test piece - Coating weight was calculated by the following methods. That is, each test piece was made immersed for 3 minutes at a room temperature into 200ml of 3 mass % sulfuric-acid solution, the amount of Mn and the amount of P which were eluted in the solution were analyzed, and the coating weight of Mn and P was computed. Those results were as being shown in the 2nd table.

[0033] Moreover, each test piece is made immersed at 30 degrees C for 1 hour into a mixed alkaline-water solution (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.7 mM+NaHCO<sub>3</sub> 0.3mM), and it is eluted in the solution, and is CH<sub>3</sub>COO. - An amount is analyzed and it is CH<sub>3</sub>COO. - Coating weight was computed. Those results were as being shown in the 2nd table.

[0034] Ultrasonic cleaning was carried out for 15 minutes in the acetone of a room temperature about many test pieces made from example of comparison 7 Magnesium alloy (AZ91), and it dried for 5 minutes at the room temperature. Next, it was immersed for 1 minute into potassium-pyrophosphate solution (35 g/l, 60 degrees C), and pure water washing for 30 seconds and at a room temperature was carried out for tap water washing at a room temperature for 30 seconds after that. Next, it was immersed for 3 minutes into caustic-alkali-of-sodium solution (50 g/l, 60 degrees C), and pure water washing for 30 seconds and at a room temperature was carried out for tap water washing at a room temperature for 30 seconds after that.

[0035] It was immersed for 1 minute one by one into the chemical-conversion liquid which next used each test piece processed as mentioned above in the above-mentioned example 2 of comparison, and pure water washing for 30 seconds and at a room temperature was carried out for tap water washing at a room temperature for 30 seconds after that. Finally dryness was carried out at the room temperature for 2 hours. The corrosion test was carried out like [ test piece / when the sum total surface area of a chemical-conversion test piece is set to 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 and 200dm(s)<sup>2</sup> / l respectively ] the above-mentioned example. Those results were as being shown in the 2nd table.

[0036]

[Table 1]

第 1 表

		処 理 条 件							評 価 項 目	
		KMnO <sub>4</sub> g/l	Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> g/l	CH <sub>3</sub> COOH ml/l	CH <sub>3</sub> COONa g/l	p H —	処理温度 ℃	処理時間 分	腐食度 R.N.	密 着 性
実 施 例	1	3 1.6	0.5	1 0	4.1	4	4 5	1	9.8	100/100
	2	3 1.6	0.5	1 0	4.1	4	4 5	0.5	9.8	100/100
	3	3 1.6	0.5	1 0	4.1	4	4 5	1 0	9.1	100/100
	4	3 1.6	0.5	1 0	4.1	4	3 0	1	9.5	100/100
	5	3 1.6	0.5	1 0	4.1	4	9 5	1	9.1	100/100
	6	5.0	0.5	1 0	4.1	4	4 5	1	9.8	100/100
	7	5 5.0	0.5	1 0	4.1	4	4 5	1	9.8	100/100
	8	3 1.6	0.5	1 0 0	0.1	2.3	4 5	1	9.8	100/100
	9	3 1.6	0.1	0.1	8.0	7	6 0	1.0	9.0	100/100
比 較 例	1	46%HF 250ml/l、30℃、3分→水洗→ Na <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub> 125g/l、CaF <sub>2</sub> 2.5g/l、95℃、45分→湯洗							9.5	100/100
	2	Na <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub> 60g/l、HNO <sub>3</sub> 45g/l、Zn粉 0.5g/l、45℃、3分							9.8	100/100
	3	KMnO <sub>4</sub> 30g/l、HNO <sub>3</sub> 3ml/l、45℃、1分							8.5	95/100
	4	KMnO <sub>4</sub> 30g/l、NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 100g/l、45℃、1分							8.6	97/100
	5	KMnO <sub>4</sub> 20g/l、NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 100g/l、H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> でpH3.5に調整、40℃、1分							8.7	99/100
	6	KMnO <sub>4</sub> 20g/l、NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 100g/l、H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> でpH3.5に調整、45℃、1分							8.7	99/100

[0037]

[Table 2]

第 2 表

		化成処理試験片の合計表面積 (d m <sup>2</sup> / l)								
		0	25	50	75	100	125	150	175	200
実施例 10	R. N.	9.8	9.8	9.7	9.7	9.6	9.5	9.4	9.3	9.2
	Mn 付着量、mg/m <sup>2</sup>	212	184	254	211	241	272	282	228	233
	P 付着量、mg/m <sup>2</sup>	16	7	6	< 6	7	< 6	< 6	< 6	< 6
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> 付着量、mg/m <sup>2</sup>	3.6	3.0	4.0	3.8	3.9	4.3	4.1	3.7	4.0
比較例 7	R. N.	9.8	9.3	9.2	9.0	8.8	8.6	8.5	8.5	8.5

[0038]

[Effect of the Invention] In the manufacture method of this invention, although the heavy metal which serves as an impurity at the time of the hexavalent chromium which is a toxic substance, or recycling is not contained and non chromate treatment liquid with the long life of processing liquid is used, to the chemical conversion using the chromate bath, or the corrosion resistance beyond it can be attained and the high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product of recycling nature can be offered. Moreover, the paint adhesion at the time of paint also became good, and the high corrosion resistance surface treatment Magnesium alloy product obtained by the manufacture method of this invention became realizable [ paint adhesion equivalent to a chromate treatment article ].

[Translation done.]